

N° D'ORDRE :

2

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE CAEN

EN VUE DE L'OBTENTION DU TITRE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CAEN

PAR

M. P. HÉBERT

PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE

INGÉNIEUR-CHIMISTE

- 1^{re} THÈSE : Sur l'emploi de l'oxychlorure de carbone pour
l'attaque et pour l'analyse de certains minéraux
- 2^{me} THÈSE : Propositions données par la Faculté : Les Vitamines
-

MM. BLANC, *Président.*

CHAUVENET } *Examineurs.*
MEYER }

CHERBOURG

E. MOREL, IMPRIMEUR-ÉDITEUR

1926

(Tous droits réservés)

N° D'ORDRE :

2

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE CAEN

EN VUE DE L'OBTENTION DU TITRE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CAEN

PAR

M. P. HÉBERT

PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE

INGÉNIEUR-CHIMISTE

- 1^{re} THÈSE : Sur l'emploi de l'oxychlorure de carbone pour
l'attaque et pour l'analyse de certains minéraux
- 2^{me} THÈSE : Propositions données par la Faculté : Les Vitamines
-

MM. BLANC, *Président.*

CHAUVENET } *Examineurs.*
MEYER }

CHERBOURG

E. MOREL, IMPRIMEUR-EDITEUR

1926

(Tous droits réservés)

UNIVERSITÉ DE CAEN

FACULTÉ DES SCIENCES

DOYEN :

MM.

BIGOT (☉, I. ☽), correspondant de l'Institut.

ASSESSEUR :

BLANC (☉, I. ☽).

PROFESSEURS HONORAIRES :

LOUISE (☉, I. ☽. O. ☼).

MAURAIN (☉, I. ☽), professeur à l'Université de Paris.

RIQUIER (☉, I. ☽).

PROFESSEURS :

BIGOT (☉, I. ☽) (Géologie et Paléontologie), correspondant de l'Institut.

ZORETTI (I. ☽), Mécanique.

BLANC (☉, I. ☽), Physique et Minéralogie.

MERCIER (☉, I. ☽), Zoologie et Physiologie animale.

VIGUIER (A. ☽), Botanique.

JANET (A. ☽), Calcul différentiel et intégral.

CHAUVENET (I. ☽), Chimie.



MAÎTRES DE CONFÉRENCES :

AUDIGÉ (☉, I. ☽. ☼), Zoologie.

VILLEY (☉, I. ☽), Physique. Délégué dans les fonctions de chef des travaux de mécanique à la Faculté des Sciences de Paris.

BOUYGUES (I. ☽. O. ☼), Botanique.

DUBOIS, Physique.

MEYER, Chimie.

SECRÉTAIRE :

ADDE (I. ☽).

A

M. ED. CHAUVENET

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE CAEN

DIRECTEUR DE L'INSTITUT DE CHIMIE

*Hommage de profonde reconnaissance
et sincère attachement.*

A M. LE PROFESSEUR GRIGNARD

(Prix Nobel)

MEMBRE DE L'INSTITUT

A M. LE PROFESSEUR AGRÉGÉ DAMIENS

DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

*Qui n'ont cessé de m'éclairer de leurs conseils
et de m'honorer de leur amitié.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE

SUR L'EMPLOI DE L'OXYCHLORURE DE CARBONE POUR L'ATTAQUE ET POUR L'ANALYSE DE CERTAINS MINÉRAUX

Méthodes Générales de Chloruration

On connaît aujourd'hui un grand nombre de méthodes générales de chloruration : la plus ancienne est celle d'Ørstedt (1) qui consiste à faire agir du chlore sur un mélange d'oxyde métallique et de charbon. Cette méthode convient à la préparation des chlorures volatils, mais elle ne saurait s'appliquer aux chlorures fixes, lesquels se trouveraient mélangés d'un excès de charbon.

D'autres méthodes sont venues modifier le procédé d'Ørstedt ; elles se ramènent en général à faire entrer le carbone réducteur dans une combinaison gazeuse ; c'est ainsi que Demarçay (2) a utilisé l'action réductrice et chlorurante du tétrachlorure de carbone vis-à-vis des oxydes ; cette méthode a été généralisée par M. Camboulives (3) ; d'autre part, M. Riban (4) d'abord, MM. Matignon et Délépine (5) ensuite ont pu transformer certains oxydes en chlorures par l'action d'un mélange de chlore et d'oxyde de carbone ; M. Ed. Chauvenet (6) a décrit un mode général de préparation des chlorures anhydres au moyen du gaz phosgène ; M. Con-

(1) Over D. vid., Selsko, Forts, t. XXV, 1824.

(2) C. R. t. 104, 1887, p. 111.

(3) C. R. t. 150, 1910, p. 175 et 221.

(4) Bulletin Soc. chimique, t. XXXIX, 1883, p. 14.

(5) C. R. t. 132, 1901, p. 37.

(6) C. R. t. 152, 1911, p. 87 et 1250 et t. 157-1913, p. 1153.

duché (1) s'est servi du chloroforme comme agent de chloruration ; enfin MM. Matignon et Bourion (2) ont imaginé un procédé qui diffère des précédents en ce que le corps réducteur est le soufre, ils se sont servi du mélange de chlore et de chlorure de soufre ; M. Bourion (3) a modifié cette méthode en se servant du protochlorure de soufre.

A cette liste nous ajoutons le procédé de Moissan que nous décrivons sommairement.

Moissan (4) a préparé un certain nombre de carbures de terres rares (yttrium, cérium, lanthane, thorium) en faisant agir, au four électrique, du charbon de sucre sur l'oxyde correspondant. Ces carbures sont attaqués par plusieurs métalloïdes : l'azote les transforme en azotures, le soufre en sulfures, les halogènes en halogénures. En particulier le chlore les attaque avec incandescence.

D'autre part MM. Matignon et Délépine (5) ont préparé le chlorure de thorium en vue de l'obtention du thorium, soit en faisant agir simultanément de l'oxyde de carbone et du chlore très secs sur la thorine chauffée, soit en faisant agir du tétrachlorure de carbone sur Th O_2 chauffée au rouge.

Le chlore et l'oxyde de carbone donnent lentement un produit très pur.

Le second moyen leur a fourni un chlorure de thorium souillé d'oxychlorure.

Ce procédé de préparation du chlorure de thorium au moyen du chlore et de l'oxyde de carbone n'ayant pas été généralisé, il ne convient pas de le compter au nombre des modes de préparation généraux des chlorures.

De toutes les méthodes que nous avons énumérées, nous ne retenons que celles de Demarçay-Camboulives, de M. Bourion, de M. Ed. Chauvenet et de M. Conduché, que nous allons décrire.

(1) C. R. t. 158, 1914, p. 1180.

(2) C. R. t. 138, 1904, p. 631 et 760.

(3) Thèse de doctorat ès-sciences, Paris 1910

(4) Moissan, en particulier, Soc. chimique, p. 1293, (1^{er} trimestre) 1896.

(5) C. R., t. 132, 1901, p. 37.

Méthode Demargay - Camboulives

Elle consiste à faire agir des vapeurs de tétrachlorure de carbone sur un oxyde : le produit oxygéné est placé dans une nacelle disposée dans un tube en verre de bohème chauffé avec une grille à analyses. Le tube est relié avec le générateur de vapeurs de CCl_4 ; on chasse d'abord l'air de l'appareil, puis l'on augmente progressivement la température en faisant passer le tétrachlorure de carbone. L'attaque est annoncée soit par une incandescence, soit par un dégagement abondant de COCl_2 , soit par un changement d'aspect du produit, soit enfin par l'apparition des vapeurs du chlorure s'il est volatil.

Dans le tableau suivant nous résumons les opérations réalisées :

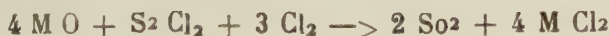


Oxyde traité	Température d'attaque	Chlorure obtenu
Ba O	330°	Ba Cl ₂
Sr O	310°	Sr Cl ₂
Ca O	310°	Ca Cl ₂
Cl ² O ₃	350°	Ce Cl ₃
La ² O ₃	330°	La Cl ₃
Th O ₂	420°	Chlorure + Oxychlorure
Gl O	400°	Gl Cl ₂
Mg O	390°	Mg Cl ₂
Zn O	400°	Zn Cl ₂
Cd O	380°	Cd Cl ₂
Al ² O ₃	390°	Al Cl ₃
Ni O	550°	Ni Cl ₂
FeO	245°	Fe Cl ₃

Ainsi donc, cette méthode permet d'obtenir un chlorure au maximum à des températures relativement basses.

Méthode de M. Bourion

Action d'un mélange de chlore et de protochlorure de soufre sur les oxydes.



Un courant de chlore desséché par son passage à travers des laveurs à acide sulfurique et une colonne à anhydride phosphorique traverse une cornue renfermant du $S_2 Cl_2$; chargé de vapeurs de chlorure de Soufre, le gaz se rend dans un tube chauffé sur une grille contenant l'oxyde dans une nacelle : le tube est en relation avec un récipient à condensation lequel est muni d'un dispositif pour évacuer le gaz en excès.

Résultats obtenus :

Zr O ₂	rouge	Zr Cl ₄
Gl O	rouge	Gl Cl ₂
Sc ² O ₃	680°	Sc Cl ₃
Ti O ₂	rouge	Ti cl ₄
Ta ² O ₅	des O ordinaire	Ta Cl ₅
La ² O ₃	390°	La Cl ₃
Er ₂ O ₃	390°	Er Cl ₃
Gd ² O ₃	390°	Gd Cl ₃

La chloruration complète des terres rares, remarque M. Bou-
rion, est lente et ne porte que sur de petites quantités de matières.

Dans le cas des chlorures volatils, le mélange (Cl_2 , $S_2 Cl_2$) est
un excellent chlorurant.

Mais si le chloure n'est pas volatil, celui-ci se transforme le
plus souvent en oxychlorure.

Cette méthode a été modifiée par son auteur même : il a fait
agir sur l'oxyde, le chlorure de soufre seul.



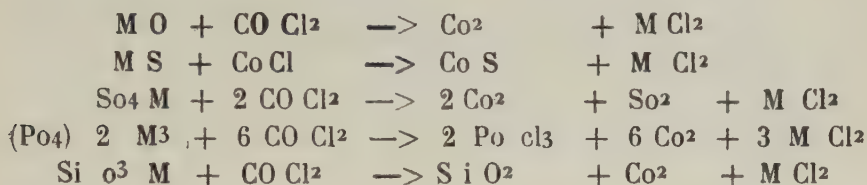
Sur l'oxyde chauffé dans un tube, il fait passer des vapeurs
de $S_2 cl_2$; l'excès du chlorure de Soufre se condense dans un réci-
pient placé à la suite. A la fin de l'opération, on fait passer un
courant de gaz chlorhydrique ou de chlore sec.

Th ₂ O	400°	Th cl ₄
Cr ² O ₃	vers 400°	Cr cl ₃
Tu O ₃	250°	Tu OCl ₄ et Tu ² O ₂ Cl ₂

Les oxydes de terres rares s'attaquent à des températures
plus élevées.

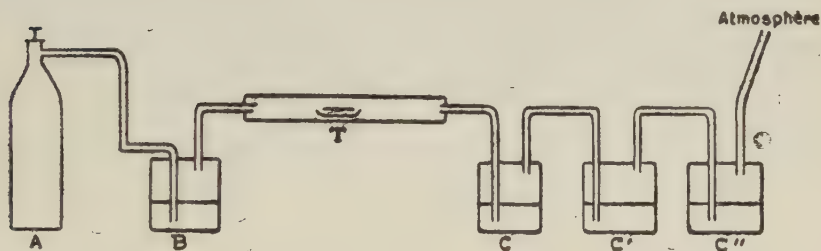
Méthode de M. Ed. Chauvenet

La substance que l'on veut transformer en chlorure peut être un oxyde, ou un sulfure, ou un sulfate, ou un phosphate et dans certains cas un silicate.



Le dispositif est des plus simples : il suffit de mettre la bombe de phosgène en communication avec le tube renfermant la substance et de régler le courant de CO Cl_2 ; les températures d'attaque sont, d'autre part, relativement basses (les limites sont 300° et 600°).

Dispositif pour effectuer la chloruration de l'oxychlorure de Carbone



A : bombe de phosgène.

B : laveur à $\text{So}_4 \text{ H}_2$ pour observer le débit de phosgène.

T : tube chauffé sur une petite grille à analyse.

C et C' : flacon pour condenser les chlorures volatils.

C'' : laveur à eau pour retenir les traces de chlorures volatils. Pour certains chlorures, il est nécessaire d'ajouter un deuxième flacon laveur à eau.

Les températures sont évaluées au moyen d'un couple thermoélectrique placé dans une gaine en quartz et introduit en T.

Résultats obtenus :

Anhydride vanadique	350°	Va Cl ₄
» tungstique	350°	Tu O ₂ Cl ₂
» tantanique	400°	Ta Cl ₅
» titanique	450°	Ti Cl ₄ + Ti O ₂ Cl ₂
Silice	pas d'attaque	
Zircone	400°	Zr Cl ₄
Thoringe	600°	Th Cl ₄
Bioxyde d'Etain	400°	Sn Cl ₄
Al ₂ O ₃	400°	Al Cl ₃
etc.		

A 2 exceptions près, le chlorure obtenu est toujours un chlorure pur au maximum, exempt d'oxychlorure.

Méthode de M. Conduché

M. Conduché a fait agir des vapeurs de chloroforme sur un sulfate : le sulfate desséché est placé dans une nacelle chauffée d'abord dans un courant d'anhydride carbonique sec pour qu'il perde son eau de cristallisation. Le Co₂ entraîne ensuite des vapeurs de chloroforme qui accomplit la chloruration.

Sulfates traités	Températures d'attaque
So ₄ Cu	250°
So ₄ Ni	300°
So ₄ Fe	300°
So ₄ Mn	350°
(So ₄) 3 Al ₂	400°
So ₄ Mg	450°
So ₄ Ba	500°
So ₄ Ca	500°
So ₄ Na ₂	vers 500°

De toutes ces méthodes, celle qui nous paraît être la plus simple, la plus générale, donc la plus recommandable, est celle de M. Chauvenet. Elle est d'abord la plus simple : en effet, d'une part, l'oxychlorure de carbone, par sa composition même sera un

excellent chlorurant, puisque en cédant Cl_2 , il prend ou 1 O ou 1 S :



D'autre part, sa volatilité rend son emploi très commode. L'opération chimique est donc des plus simples, puisqu'elle nécessite seulement une bombe de phosgène, un tube en verre que l'on chauffera sur une grille, et des récipients condensateurs de chlorures, si ces derniers sont volatils. En fin la surveillance est réduite à un minimum de temps puisqu'à 1 CO Cl_2 ne peut correspondre que 1 M Cl_2 ; il suffit de régler et le débit de la bombe à phosgène et la température du tube.

Elle est la plus générale : les autres méthodes ne conviennent qu'au traitement des oxydes ou des sulfates (M. Conduché) ; la méthode au gaz phosgène peut être employée pour la chloruration de toutes sortes de sels : oxydes, sulfures, sulfates, phosphates, silicates.

Donc, pour toutes ces raisons, nous concluons que la méthode de M. Ed. Chauvenet est tout-à-fait recommandable.

Nous l'avons utilisée pour attaquer et pour analyser certains corps naturels : la zirkite, la bauxite, l'oxyde de fer, le rutile, la cassitérite, le wolfram, la niobite et la tantalite.

Nous allons exposer les résultats de nos recherches. Ce travail a été fait en partie au laboratoire de notre officine, en partie au laboratoire de chimie industrielle de la Faculté des Sciences de l'Université de Caen, sous la direction de M. Ed. Chauvenet, professeur à la Faculté des Sciences de Caen et Directeur de l'Institut chimique de cette Université. Nous sommes heureux d'offrir à notre maître l'expression de notre vive reconnaissance pour les conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de nous prodiguer pour mener à bien ce travail. Cette tâche a été pour nous particulièrement difficile et à cause de nos occupations professionnelles et à cause de notre éloignement de Caen.

Emploi de l'Oxychlorure de Carbone pour extraire la Zircone de la Zirkite

Le zirconium se trouve à l'état de silicate dans le zircon, et à l'état d'oxyde ZrO_2 dans la baddeleyite, dans la brazilite et dans la zirkite ou caldosite (1). Ce dernier minéral renferme 90 à 98 0/0 de zircone ; les impuretés sont les oxydes de fer, de manganèse, de titane et la silice, et quelquefois de la chaux.

Sachant que l'oxychlorure de carbone transforme ZrO_2 en $ZrCl_4$ vers 350° ; TiO_2 en $TiCl_4$ vers 265° ; Fe_2O_3 en $FeCl_3$ vers 325° ; MnO_2 en $MnCl_2$ vers 450° , que les 3 premiers chlorures sont volatils, tandis que $MnCl_2$ est fixe vers 500° , et, enfin, que SiO_2 ne réagit pas avec le gaz phosgène, nous avons attaqué par $COCl_2$ la zirkite finement pulvérisée, à la température de 500° .

Après attaque, les produits se trouvent séparés en 3 groupes :

Le premier renferme la totalité du titane, beaucoup de fer et un peu de zirconium ;

Le deuxième contient ce qui reste de fer et de zirconium ;

Le troisième renferme les produits non volatils, $MnCl_2$, SiO_2 , et des traces de $COCl_2$.

Il ne reste plus qu'à séparer le zirconium du fer dans le 2^e groupe.

Mode Opératoire

Dans un tube en silice ou en verre d'Iena, on introduit le minéral phorphyrisé placé lui-même dans une nacelle en quartz ou en porcelaine, $COCl_2$ arrive lentement par une extrémité, tandis que l'autre communique avec une série de 3 flacons, le 3^e renfermant de l'eau, destinés à condenser et à retenir les produits volatils. Quand l'air a été chassé, le tube est chauffé vers 500° ; dans ces conditions, la chloruration s'opère et les produits volatils sont entraînés et condensés dans les flacons.

(1) Nous mentionnons seulement les minerais que l'on peut traiter en vue de l'extraction du zirconium.

Dans une expérience préliminaire (1), on suit le départ du titane par la réaction à l'eau oxygénée effectuée sur une prise d'essai prélevée sur la totalité des chlorures condensés et dissous. Le titane est trouvé en grande quantité dans les premiers essais ; il est moins abondant dans ceux qui suivent et, finalement, on n'en trouve plus, même à l'état de traces.

A ce moment, il reste dans la nacelle les 88 0/0 de la substance primitive : (Ce nombre variera avec chaque échantillon de zirkite, mais il sera peu différent, attendu que ce minerai renferme toujours très peu de titane).

Dans les 12 0/0 de produits éliminés, la zircone a une part égale à 10 0/0. L'échantillon que nous avons traité, titrant 87 0/0 de ZrO_2 , 77 0/0 de zircone *exempte de TiO_2* subsistent donc dans la nacelle.

Il suffit alors de substituer un 2^e tube de quartz ou de verre d'Iena au premier et une 2^e série de 3 flacons à la 1^{re} et de continuer la chloruration. Quand cette opération est terminée (2), on retrouve à l'état de $ZrCl_4$ et de $FeCl_3$, dans les parties froides du tube et dans les flacons condensateurs, ce qui restait de zircone et d'oxyde de fer.

D'autre part, la nacelle contient la totalité de la silice, du manganèse à l'état de $MnCl_2$ et du Calcium à l'état de $CaCl_2$.

Il ne reste plus qu'à séparer le zirconium du fer ; la meilleure méthode est celle de l'hyposulfite de sodium ; dans la dissolution chaude du mélange $ZrCl_4$ et $FeCl_3$, faiblement acide (on la neutralise presque complètement avec l'ammoniaque), on ajoute un excès d'une dissolution à 10 0/0 d'hyposulfite de sodium, et on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'anhydride sulfureux ; ZrO_2

(1) Cette expérience est faite une fois pour toutes avec une prise d'essai d'un minerai de même origine ; dans les opérations suivantes, il suffit, lorsque l'opération de chloruration a duré quelques instants, de vérifier l'absence du titane dans les produits condensés. Cette vérification se fait avec l'eau oxygénée, laquelle donne une coloration jaune avec une trace de titane.

(2) La fin de la chloruration est annoncée par l'absence des vapeurs des chlorures volatils.

précipite mélangée de soufre et *exempte de fer* (1). Le précipité lavé et desséché est calciné modérément d'abord, plus fortement ensuite, pour le débarrasser des dernières traces de soufre. Le traitement est *quantitatif* ; on a donc de la sorte de la *zircon pure*.

Il va sans dire que l'on peut recueillir le zirconium qui se trouve dans le 1^{er} groupe ; il suffit de dissoudre l'ensemble des chlorures (Ti Cl_4 , Zr Cl_4 et Fe Cl_3) qui se trouvent déposés dans les diverses parties du 1^{er} dispositif (tube et flacons) ; ou traite cette dissolution par l'hyposulfite de sodium comme précédemment, le titane et le zirconium précipitent en totalité à l'état d'oxydes hydratés, tandis que le fer reste en dissolution. La séparation du titane et du zirconium par l'eau oxygénée est très simple : le titane, par H_2O_2 , est transformé en Ti O_3 hydraté *soluble* ; cette opération est quantitative ; nous la décrivons plus loin. On peut donc extraire la totalité du zirconium de la zirkite. Nous allons montrer que, sur l'attaque de ce minerai par le gaz phosgène, on peut fonder une méthode rapide d'analyse très précise.

Analyse de la Zirkite

On conduit l'opération comme pour l'extraction de la zircon : on part de 1 gr. de minerai porphyrisé et desséché. De temps en temps on cesse l'action de la chaleur, on pèse la nacelle refroidie et quand la substance a perdu 12 0/0 environ (2) on l'introduit dans un 2^e tube en verre d'Iéna et on substitue d'autre part une 2^e série de laveurs aux premiers. On recommence l'attaque, et pendant ce temps, on procède à l'analyse des chlorures formés et recueillis dans les laveurs, soit Ti Cl_4 Zr Cl_4 et Fe Cl_3 ; la totalité du titane se trouve dans cette portion.

Le mélange est dissous dans le moins d'eau possible ; on ajoute à la dissolution toutes les eaux de lavage des récipients et la liqueur est ramenée à 100 cm³. Une prise d'essai de 20 cm³ est

(1) Il reste en dissolution.

(2) 1 h. environ suffit pour cette 1^{re} opération qui a pour but de chlorurer la totalité du titane.

additionnée d'ammoniaque jusqu'à ce que le tournesol sensible devienne rouge *vineux* ; on ajoute alors un excès d'hyposulfite de sodium et la masse est portée à l'ébullition jusqu'à cessation du dégagement d'anhydride sulfureux : le fer est réduit à l'état ferreux et il reste en dissolution, tandis que la totalité du titane et du zirconium précipite sous forme d'hydrate. On filtre et on lave ; le précipité desséché, calciné et pesé donne la somme des oxydes $Ti\ O_2$ et $Zr\ O_2$; ce mélange est fondu avec un excès de sulfate acide de potassium ; on reprend par l'eau tiède à 10 0/0 de $SO_4\ H_2$ et on dose l'acide titanique colorimétriquement en mettant à profit la coloration jaune obtenue avec l'eau oxygénée, laquelle doit être exempte d'acide fluorhydrique. L'intensité de la coloration est proportionnelle à la teneur en titane (qui passe à l'état d'acide per titanique soluble) et indépendante de l'excès d'eau oxygénée. On compare l'intensité obtenue à celles de liqueurs types ; la méthode est sensible à 0,00005 près.

Dosage du Titane par voie colorimétrique

Ce dosage est basé sur ce fait que des solutions acides d'acide titanique donnent avec l'eau oxygénée une coloration jaune intense et bien que la coloration augmente avec la quantité d'oxyde titanique, elle ne change pas par un excès d'eau oxygénée. En présence de HF, d'acides chromique, vanadique ou molybdique, on obtient des résultats inexacts parce que ces acides donnent des colorations avec l'eau oxygénée. La réaction peut se faire en présence de fer : si ce dernier colore trop fortement en jaune, on le décolore au moyen d'acide phosphorique que l'on ajoute à la dissolution ; mais comme cet acide influe sur la réaction on en ajoute la même quantité à la solution normale d'acide titanique.

La solution qu'on examine par voie colorimétrique doit contenir au moins 5 0/0 d'acide sulfurique. Pour faire ce dosage, on se sert d'une solution normale de sulfate de titane que l'on prépare en prenant 0 gr, 6003 de fluorure double de titane et de potassium plusieurs fois recristallisé et faiblement calciné, ce qui correspond à 0 gr 2 de $Ti\ O_2$. On évapore plusieurs fois dans un creuset de

platine avec $\text{SO}_4 \text{H}_2$ concentré, additionné d'un peu d'eau et on étend à 100cm^3 avec de l'acide sulfurique froid à 5 0/0 ; 1cm^3 de cette solution contient 0 gr. 002 de TiO_2 .

Un volume déterminé de cette dissolution est introduit dans un tube et on ajoute 2cm^3 d'eau oxygénée à 30 0/0 pure : on a une certaine coloration ; dans un 2^e tube, on introduit un volume différent de la dissolution de titane mais connu et 2cm^3 d'eau oxygénée : on fait de la sorte une série de ces solutions types ; chacune est caractérisée par une coloration ; par comparaison des nuances avec celle de la liqueur à doser et connaissant le titre des dissolutions types, on peut déterminer à 0 gr. 00005 près la richesse en titane de la dissolution à analyser.

Le poids de la somme ($\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$) diminué du poids de titane trouvé et évalué en TiO_2 , donne le poids de ZrO_2 .

Enfin, dans une 2^e prise d'essai de 20cm^3 , on produit la précipitation des 3 oxydes : Ti(OH)_4 , Zr(OH)_4 et Fe(OH)_3 par un excès d'ammoniaque. On filtre, on lave, on dessèche, on calcine et on pèse ; de la somme ($\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) on retranche le poids de TiO_2 et celui de ZrO_2 donnés par les opérations précédentes : on connaît de la sorte le poids de Fe_2O_3 .

Résultats obtenus (moyennes de plusieurs opérations) :

TiO_2	0,92 0/0 de minerai dosé.
ZrO_2	9,82
Fe_2O_3	3,18

Analyse des corps du 2^e Groupe

Ce groupe comprend seulement les 2 chlorures volatils ZrCl_4 et FeCl_3 , lesquels se trouvent dans le tube et les laveurs (2^e série), le minerai ayant été complètement attaqué. (1)

(1) Deux heures sont suffisantes pour achever l'attaque.

En élevant la température l'attaque serait très rapide, mais, par contre, MnCl_2 , CaCl_2 se volatiliserait partiellement et les opérations analytiques seraient compliquées.

On dissout les 2 chlorures, on ajoute à la dissolution toutes les eaux de lavage et on ramène à 100^{cm}³. On dose le zirconium en opérant comme précédemment : 1°/ séparation de Zr O₂ au moyen de l'hyposulfite de sodium, tandis que le fer reste dissous ; 2°/ dans une 2^e prise d'essai, précipitation du fer et du zirconium à l'état d'hydrates au moyen de l'ammoniaque. Ces hydrates sont transformés en oxydes ; connaissant leur somme et le poids de Zr O₂, on calculera facilement celui de Fe₂ O₃.

Résultats :

Fe O ₂ 3		1,23 0/0	de minerai dosé
Zr O ₂		77,27 0/0	,

Analyse des corps du 3^e groupe

Il comprend d'une part les substances non attaquées par l'oxychlorure de carbone et d'autre part les chlorures formés, mais non volatils.

L'ensemble se trouve donc dans la nacelle. On pèse la somme de tous ces corps et on reprend ensuite par l'eau : Mn Cl₂ et Ca Cl₂ se dissolvent. Le manganèse est dosé à l'état de sulfure.

Dosage du Manganèse à l'état de Sulfure

Les métaux étrangers se trouvant dans le cas que nous avons étudié, en quantités faibles par rapport au manganèse, nous avons opéré de la manière suivante : on chauffe à l'ébullition la solution aussi neutre que possible ; on sature d'ammoniaque et on ajoute du sulfure d'ammonium en continuant à chauffer jusqu'à ce que le sulfure de manganèse soit devenu vert sale ; on laisse déposer le précipité pendant quelques minutes ; on filtre et on lave avec de l'eau chaude contenant un peu de sulfure d'ammonium. On sèche ce précipité, on en met la majeure partie dans un creuset de Rose ; on brûle le filtre, on ajoute les cendres au précipité, puis un peu de soufre purifié par cristallisation dans le sulfure de carbone et on chauffe dans une atmosphère d'hydrogène jusqu'à départ complet du soufre. On pèse le S Mn formé.

La dissolution, débarrassée du manganèse, ne contient que des traces de calcium (1).

Le résidu de la nacelle (partie insoluble dans l'eau) est séché, et, par pesée, on peut connaître la somme des poids de silice libre et de zircon (silicate de zirconium) lesquels ne se laissent pas attaquer par le gaz phosgène. Nous avons remarqué que tous les échantillons de zirkite que nous avons examinés contiennent une faible quantité de zircon.

On fait ensuite une fusion alcaline avec la totalité du résidu ; la masse refroidie est traitée par l'acide chlorhydrique qui produit de l'oxychlorure de zirconium soluble d'une part, et de l'autre de la silice rendue insoluble par la méthode habituelle. Le zirconium est dosé à l'état de ZrO_2 par précipitation au moyen de l'ammoniaque et par calcination de l'hydrate lavé ; on pèse enfin la silice séchée.

Résultats :

Si O_2 totale (libre et combinée). . . 6,07 0/0 de minerai.

ZrO_2 1,42

Si O_4 Zr (zircon) correspondant. . . 2,12

Si O_2 libre. 5,37

Si O_2 combinée. 0,70

Résultats complets :

Ti O_2 0,92 0/0.

Fe_2O_3 (3,18 + 1,25). 4,43

ZrO_2 (9,82 + 77,27). 87,09

Mn_3O_4 0,39

Si O_2 libre 5,37

Si O_4 Zr 2,12

Total. . . . 100,32

Ce procédé d'analyse de la zirkite est *rapide et précis* et nous croyons pouvoir le recommander ; en effet, une journée de laboratoire suffit pour faire une analyse complète de ce minerai.

(1) Que l'on peut doser, s'il y a lieu, par les méthodes habituelles.

Analyse d'un Minéral de Fer après attaque au moyen de l'Oxychlorure de Carbone

Nous avons pensé que l'oxychlorure de carbone pourrait être employé pour attaquer un minéral de fer d'une part, et de l'autre, que la formation de chlorures volatils, lesquels se séparent spontanément de la partie non volatile, pourrait simplifier la marche de l'analyse ; c'est bien ce que nous avons constaté.

Mode opératoire

Le dispositif est identique à celui qui a servi à analyser la zirkite : 0 gr. 4 à 0 gr. 5 de substance suffisent pour l'analyse. La durée de l'attaque est de 3 heures environ à la température de 600° ; cette 1^{re} opération étant faite, les produits se sont divisés en 2 groupes : 1° les volatils, condensés dans le tube (région froide) et dans les laveurs, lesquels contiennent :

Al Cl ₃	provenant	de Al ₂ O ₃
Fe Cl ₃	»	de Fe ² O ₃ et de Fe S ₂
Po Cl ₃	»	des P O ₄ M
Co S (1)	»	des S M
So ² Cl ₂	»	des S O ₄ M
2° les non volatils :	Si O ₂	
	Mn Cl ₂	
	Ca Cl ₂	
	Mg Cl ₂	

qui restent dans la nacelle.

Séparation des Corps du 1^{er} Groupe

Ils sont tous dissous dans le moins d'eau possible ; les eaux de lavage de récipients sont ajoutées à la dissolution, laquelle est ramenée à un volume déterminé, 100 cm³, par exemple. Il y a lieu de remarquer que Po Cl₃ réagissant avec l'eau s'est transformé en

(1) La majeure partie de ce corps a disparu ; mais on pourrait le recueillir.

phosphate, que, dans les mêmes conditions, $\text{So}_2 \text{ Cl}_2$ s'est transformé en sulfate, et qu'enfin Co S étant un corps peu soluble s'est partiellement échappé.

Cette méthode ne convient donc pas pour analyser le soufre qui, dans un minerai, se trouve à l'état de sulfure, à moins qu'on ne recueille Co S .

Nous avons séparé le fer de l'aluminium et de l'acide phosphorique en suivant les indications de Treadwell. Dans une prise d'essai, on dose la somme des oxydes ($\text{Al}_2 \text{ O}_3 + \text{Fe}_2 \text{ O}_3 + \text{P}_2 \text{ O}_5$) en ajoutant de l'ammoniaque en excès, laquelle produit :

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Fe (O H) } 3 \\ \text{Po } 4 \text{ Al} \\ \text{Al (O H) } 3 \end{array} \right.$ provenant de l'excès d'aluminium par rapport au phosphore.

Ce mélange lavé, desséché et calciné donne bien la somme des oxydes ($\text{Al}_2 \text{ O}_3 + \text{Fe}_2 \text{ O}_3 + \text{P}_2 \text{ O}_5$) que l'on peut désigner par A. D'autre part, dans une 2^e prise d'essai de la dissolution, on précipite le phosphore sous la forme de phospho-molybdate d'ammonium que l'on transforme ensuite en phosphate ammoniacomagnésien et enfin en pyrophosphate de magnésium ; c'est sous ce dernier état que le phosphore est dosé.

Enfin dans une 3^e prise d'essai, on titre le fer à l'état ferreux avec une liqueur de permanganate de potassium, la réduction ayant été faite au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique.

Connaissant la somme A, ainsi que le phosphore et le fer, on calculera l'aluminium par différence.

Résultats :

Fe 0/1		43,75
Al.		4,34
P		0,45

Aux erreurs d'expérience près, nous avons trouvé sensiblement les mêmes nombres en employant la méthode d'attaque habituelle.

Séparation des corps du 2^e groupe

Les produits qui se trouvent dans la nacelle sont traités par de l'eau chaude ; on ajoute quelques gouttes d'eau de brome pour transformer le chlorure manganoux en chlorure manganique ; on sait en effet que les sels manganoux ne précipitent pas entièrement par l'ammoniaque. On filtre, on lave la silice en recueillant les eaux de lavage comme d'habitude.

Nous avons vérifié que le filtratum ne contient pas de silice soluble. Nous avons dosé le manganèse à l'état de $Mn_3 O_4$ après avoir peroxydé $Mn Cl_2$ au moyen du brôme ; comme d'autre part la dissolution contient du calcium et des traces de magnésium, le précipité obtenu avec l'ammoniaque est redissous dans HCl et on répète 2 fois l'opération d'oxydation et de précipitation comme précédemment. Ce traitement a pour but d'éviter la précipitation de manganite de calcium ; on l'évite en opérant comme nous l'indiquons. D'ailleurs à titre d'essai, nous avons dosé dans le même minéral le manganèse à l'état de sulfure en ajoutant à la dissolution de $Mn Cl_2$ et de $Ca Cl_2$ un excès de $NH_4 Cl$ et en produisant la précipitation à froid par l'ammoniaque et le sulfure d'ammonium en excès.

Enfin, dans la dissolution privée du sulfure de manganèse et du sulfure d'ammonium, nous avons dosé le calcium.

Dans les 2 cas, nous avons trouvé sensiblement les mêmes résultats.

La méthode au sulfure nous paraît cependant la meilleure.

Dans la liqueur débarrassée du manganèse, nous avons dosé successivement le calcium et le magnésium. (1)

Résultats :

Si O_2 0/0.	3,69
Mn.	0,399
Ca	2,10
Mg.	traces

(1) Le calcium a été précipité à l'état d'oxalate et dans le filtratum on dose le magnésium, s'il y a lieu, à l'état de pyrophosphate de magnésium.

Nous recommandons cette méthode, à cause de sa précision et de sa rapidité. Quant on se propose de doser dans un minerai de fer les éléments fer, manganèse, aluminium, calcium et silicium.

Préparation du Chlorure d'Aluminium anhydre en partant de la Bauxite au moyen de l'Oxychlorure de Carbone

La facilité avec laquelle CO Cl_2 transforme les oxydes en chlorure nous a conduit à chercher si la bauxite pourrait donner du chlorure d'aluminium anhydre commercialement pur.

Disons tout de suite qu'on ne peut pas obtenir directement un produit chimiquement pur, parce que tout échantillon de bauxite contient du fer et que d'autre part Fe_2O_3 et Al_2O_3 se chlorurent sensiblement à la même température et que les chlorures volatils sont tous deux volatils.

Nous avons effectué l'attaque de la bauxite en 2 phases : dans la 1^{re} s'éliminent la majeure partie du fer, la totalité du titane (1) et un peu d'aluminium ; dans la 2^e les produits éliminés contiennent beaucoup d'aluminium et un peu de fer.

La bauxite est chauffée vers 500° ; on suit la 1^{re} phase en observant la disparition de la couleur primitive de la substance, laquelle devient de moins en moins brune à mesure que le fer disparaît ; malheureusement nous n'avons jamais pu arriver à obtenir un résidu tout-à-fait blanc, condition d'élimination complète de fer.

Quand le produit de la nacelle est gris-blanc et que les vapeurs des chlorures volatils sont blanches, on arrête l'opération, et la nacelle est introduite dans un 2^e tube à la suite duquel se trouvent des laveurs vides.

(1) S'il s'en trouve. Les minerais que nous avons traités en étaient exempts, mais nous avons ajouté Ti O_2 à certains d'entre eux pour suivre le départ du titane.

On commence alors la 2^e phase, jusqu'à épuisement de la substance.

Le chlorure d'aluminium contient environ 0,9 0/0 de fer ; il est donc, sinon pur, du moins commercialement pur. Nous avons constaté d'ailleurs que le chlorure d'aluminium soit-disant pur préparé et livré par certaines maisons de produits chimiques contient des quantités de fer variant de 0,1 à 1 0/0.

Notre méthode est donc au moins aussi bonne que les autres. Nous n'avons pas réussi à améliorer le rendement en aluminium malgré les modifications de température, de vitesse etc... introduites dans nos expériences.

Analyse rapide de la bauxite

Si nous n'avons pas abouti à obtenir du chlorure d'aluminium pur, nous avons pu analyser rapidement divers échantillons de bauxite.

En effet quelques minutes suffisent pour attaquer complètement 0 gr. 2 à 0 gr. 3 de bauxite finement pulvérisée, à la température de 650° à 700°. La silice reste dans la nacelle ; on peut évaluer sa teneur par une simple pesée, si elle ne renferme ni calcium, ni magnésium, ce qui est rare. Dans le cas contraire, après attaque, la nacelle contient Si O_2 , Ca Cl_2 et Mg Cl_2 . La séparation de ces 3 corps s'effectue facilement ainsi que nous l'avons déjà décrit

Quant aux 2 chlorures volatils Fe Cl_3 et Al Cl_3 , recueillis en totalité et dissous dans un volume d'eau connu, on les dose par le procédé rapide suivant : l'ammoniaque précipite les 2 oxydes qu'on lave, sèche et calcine ; on a de la sorte la somme $\text{Fe}_2 \text{O}_3 + \text{Al}_2 \text{O}_3$.

D'autre part, dans une autre prise d'essai de la dissolution titrée et dans laquelle Fe Cl_3 est réduit par l'étain et H Cl , on dose le fer au moyen d'une liqueur de permanganate de potassium de titre connu.

Résultats :

Si o^2 0/0	5,02	(rapporté au minéral sec)
Ca	0,23	»
Mg	0,12	»
Fe	5,5	»
Al	36,3	»

Notre procédé est plus *rapide* que le procédé habituel ; il possède en outre l'avantage d'arriver à *désagréger complètement* la bauxite, opération difficilement réalisable avec le mélange désagrégeant ordinairement employé (sulfate acide de potassium). Si la bauxite contient de l'anhydride titanique, $Ti Cl_4$ formé se trouve avec $Fe Cl_3$ et $Al Cl_3$. Le dosage de ces 3 corps peut se faire par la méthode de Gooch que nous recommandons parce que nous l'avons essayée.

Méthode de Gooch

Si on fait bouillir une solution fortement acétique d'aluminium et de titane en présence d'un acétate alcalin, tout le titane se sépare à l'état d'acétate basique, tandis que l'alumine reste en solution. Mais si la dissolution contient beaucoup d'aluminium, le précipité renferme toujours de petites quantités de ce métal et pour cette raison, on doit répéter la séparation.

Voici pratiquement comment on opère :

On traite la solution de la masse fondue avec $So_4 K H$ par l'acide tartrique ; on fait passer $H_2 S$ jusqu'à saturation ; on alcalinise très faiblement avec l'ammoniaque. Tout le fer précipité à l'état de sulfure, tandis que l'aluminium et le titane restent en solution. On filtre le sulfure de fer, on acidule le filtrat par $So_4 H_2$; on chauffe à l'ébullition et on filtre le soufre qui s'y trouve presque toujours. On élimine $H_2 S$ du filtrat par ébullition et pour décomposer l'acide tartrique, on ajoute peu à peu 2 fois et demie plus, de $Mn O_4 K$ que d'acide tartrique employé. Ensuite on ajoute à la solution chaude autant d'acide sulfurique qu'il est nécessaire pour dissoudre l'hydrate de bioxyde de manganèse séparé ; puis on verse de l'ammoniaque en léger excès, on acidule par l'acide

acétique pur, on fait bouillir une minute et on laisse déposer le précipité ; on le sèche, on le calcine et on le pèse. Puis on le fond avec du $\text{CO}_3 \text{Na}_2$ et on épuise à l'eau froide : le métatitanate de sodium reste insoluble, mais il retient un peu d'alumine ; on recommence la fusion alcaline et après 2 opérations la séparation de ces 2 métaux est complète.

Attaque du Wolfram par l'Oxychlorure de Carbone

Le wolfram est un tungstate double de fer et de manganèse plus ou moins pur ; il renferme en effet une certaine quantité de silice, de calcium et de magnésium.

La substance finement pulvérisée est traitée à 500° de la même manière que nous avons traité les minerais précédemment étudiés.

Le fer s'élimine à l'état de Fe Cl_3 volatil et le tungstène à l'état de mélange Tu Cl_6 et $\text{Tu O}_2 \text{Cl}_2$ volatils (1).

Dans la naceile, restent Si O_2 , Ca Cl_2 , Mg Cl_2 et Mn Cl_2 . Une pesée indique le poids total de ces 4 produits ; on les reprend par l'eau ; les chlorures se dissolvent, tandis que la silice est recueillie, lavée, séchée et pesée.

Dans la dissolution, on dose successivement le manganèse, le calcium et le magnésium comme nous l'avons indiqué à propos de l'analyse du minerai de fer (*Mn* a été précipité à l'état de sulfure).

Quant aux produits volatils (fer et tungstène), ils sont repris par l'eau chaude, Fe Cl_3 se dissout, Tu Cl_6 et $\text{Tu O}_2 \text{Cl}_2$ se transforment en Tu O_3 insoluble qu'il suffit de laver, de sécher, de calciner et de peser ; le fer est réduit et titré au moyen du permanganate de potassium.

(1) Tu Cl_6 bout vers 350° ; $\text{Tu O}_2 \text{Cl}_2$ se sublime vers 250° ; cet oxychlorure a été caractérisé par la couleur jaune qu'il possède, tandis que Tu Cl_6 est violet-noir.

Résultats :

Si O ₂	0,40	0/0
Tu O ₃	72,71	
Fe O.	20,61	
Mn O	3,42	
Ca	0,86	
Mg	0,41	

Cette méthode d'attaque, de séparation et de dosage est très-rapide.

Elle permet en outre d'extraire Tu O₃ du wolfram à l'état de pureté.

Préparation du tétrachlorure d'étain Sn Cl₄ pur en partant de la cassitérite

L'attaque de la cassitérite peut se faire à 300° ; les chlorures volatils contiennent l'étain, le fer et s'il y a lieu, l'aluminium. Une distillation fractionnée (Sn Cl₄ bout à 114°) permet d'obtenir directement du chlorure d'étain pur.

Analyse du rutile et préparation du chlorure titanique pur

L'attaque a été faite vers 600° ; les chlorures volatils sont constitués par Ti Cl₄ et Fe Cl₃ ; dans la nacelle se trouvent Mn Cl₂ et Si O₂. La séparation de ces deux substances s'effectue comme nous l'avons déjà mentionné ; quant aux deux chlorures, ils sont soumis à une distillation fractionnée (Ti Cl₄ bout vers 135°) ; Ti Cl₄ est recueilli et pesé, le résidu est Fe Cl₃.

Résultats :

Si O ₂	12,25	0/0
Ti O ₂	81,70	
Fe O ,	5,54	
Mn O.	0,41	

Analyse de la Niobite

La niobite est un niobate de fer et de manganèse, contenant parfois, comme impuretés de l'oxyde d'étain et de la silice.

Par attaque à l'oxychlorure de carbone, ce minéral donne les produits suivants : pentachlorure de niobium et chlorure ferrique volatils, chlorure de manganèse non volatil et la silice est inaltérée.

Ainsi que nous l'avons dit précédemment, le manganèse et la silice peuvent être dosés très facilement.

Quant au mélange Nb Cl_5 et Fe Cl_3 , il est repris par l'eau, laquelle décompose le premier chlorure en acide niobique, partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique. On précipite les deux métaux par l'ammoniaque et on calcine.

Le précipité est traité par l'acide chlorhydrique, lequel dissout seulement le fer, tandis que $\text{Nb}_2 \text{O}_5$ fortement calciné est insoluble.

Résultats de l'analyse d'un échantillon de niobite :

Si O_2	0,9	0/0
Mn O	18	
Fe O	15,84	
$\text{Nb}_2 \text{O}_5$	64,66	

Analyse de la Tantalite

L'attaque de la tantalite conduit à des résultats analogues aux précédents.

Mais on peut doser le fer dans le mélange des deux chlorures de fer et de tantale par la méthode au permanganate.

Comme dans le cas de la niobite, silice et chlorure de manganèse restent dans la nacelle.

Résultats de l'analyse d'un échantillon de tantalite :

Si O_2	47,96	0/0
Mn O	2,52	
Fe O	25,2	
$\text{Ta}_2 \text{O}_5$	24	

CONCLUSIONS

De ce travail il se dégage les conclusions suivantes :

1° L'oxychlorure de carbone est un excellent agent pour attaquer les minéraux oxygénés, soit en vue de leur analyse, soit en vue de l'extraction des substances intéressantes qu'ils renferment.

Les attaques, ayant lieu à des températures peu élevées, 500° environ, les constituants des minerais se séparent quantitativement en deux parties : les substances volatiles et les autres.

Enfin, tout minerai contenant de la silice, et d'autre part celle-ci résistant à l'action de CO Cl_2 , Si O_2 peut être facilement séparée des chlorures formés, qui avec elle, se trouvent dans la nacelle, attendu que dans les cas étudiés les chlorures sont solubles.

Ces résultats facilitent l'analyse et abrègent la durée des opérations.

Nous pouvons recommander notre méthode pour l'analyse de la zirkite, de la bauxite, du wolfram, du rutile, de la cassitérite, de la tantalite et de la niobite.

2° Par action directe du gaz phosgène sur les minéraux, zirkite, bauxite, wolfram, cassitérite, rutile, etc., on peut obtenir :

De la zircone pure ;

De l'anhydride tungstique pur ;

Du tétrachlorure d'étain pur ;

Du chlorure titanique pur ;

Du chlorure d'aluminium commercialement pur.

VU ET APPROUVÉ :

Caen, le 11 mars 1926

Le Doyen de la Faculté des Sciences

A. BIGOT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Caen, le 11 mars 1926

*Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université,*

Louis MAIGRON.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ LES VITAMINES

VU ET APPROUVÉ :

Caen, le 11 mars 1926

Le Doyen de la Faculté des Sciences

A. BIGOT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Caen, le 11 mars 1926,

Le Recteur de l'Académie de Caen

Président du Conseil de l'Université

Louis MAIGRON.

